

**Ramanspektroskopische Untersuchungen
an der p-n-Butyloxybenzoesäure
als Substanz mit kristallin-flüssiger Phase**

München 1964

Konrad Wolfgang Koller



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0057

**Ramanspektroskopische Untersuchungen
an der p-n-Butyloxybenzoesäure
als Substanz mit kristallin-flüssiger Phase**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Konrad Wolfgang Koller
aus München

München 1964



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. F a e s s l e r
- Tag der mündlichen Prüfung: 27. 5. 1964

INHALTSVERZEICHNIS.

A. Einleitung	Seite 1
B. Problemstellung	2
C. Grundsätzliches zur experimentellen Technik	6
D. Aufbau der Apparatur	9
E. Justierung der Apparatur	16
F. Substanzen	18
G. Messungen und Meßergebnisse	19
H. Diskussion der Meßergebnisse	23
I. Zusammenfassung	38
J. Literaturverzeichnis	39

Der experimentelle Teil dieser Dissertation wurde vom Winter 1960/61 bis zum Frühjahr 1963 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G.-M. S c h w a b möchte ich an dieser Stelle für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen, und für seine stetige Anteilnahme am Fortgang der Arbeit herzlich danken.

Herrn Dr. K. L o r e n z e n bin ich für die Anregung zur vorliegenden Untersuchung und für die Anleitung bei ihrer Durchführung, sowie für die Anfertigung des Einkristalls zu großem Dank verpflichtet.

A. EINLEITUNG

Gewisse organische Verbindungen, die zuerst von F. Reinitzer (1) und O. Lehmann (2) eingehend untersucht wurden, weisen eine oder mehrere zusätzliche Phasen auf, die hinsichtlich ihres Temperatur-Existenzbereichs zwischen die kristallisiert-feste und normale flüssige Phase eingeschaltet sind und sich von ersterer durch mehr oder weniger ausgeprägte Fluidität und das Fehlen einer vollständigen Raumgitterstruktur, von letzterer durch die Anisotropie ihrer mechanischen, dielektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften unterscheiden. Nach den bisherigen Kenntnissen gibt es zwei Haupttypen dieser kristallin-flüssigen oder anisotrop-flüssigen Phasen (auch mesomorphe Phasen oder flüssige Kristalle genannt), die nematische, die als Sonderfall die sogenannte cholesterinische Phase enthält, und die smektische.

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nur die nematische Phase, die der normalen flüssigen Phase näher steht als die smektische mit ihrem höheren Ordnungsgrad. Die molekulare Struktur der nematischen Phase ist durch die Parallel-Lagerung der Längsachsen der mehr oder weniger stabartig gebauten Moleküle gekennzeichnet, und diese Parallelisierung ist das einzige Ordnungsprinzip der nematischen Phase. Sie weist demgemäß eine Anisotropie von der Art auf, daß alle tensoriellen Eigenschaften Rotationssymmetrie besitzen, wobei die Vorzugsachse parallel zur mittleren Lage der Moleküllängsachsen gerichtet ist. Der Winkelbereich, innerhalb dessen die Moleküllängsachsen im Rahmen ihrer Temperaturbewegung um diese Vorzugsrichtung pendeln, nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, womit eine entsprechende Abnahme

der Anisotropie verbunden ist.

Um eine makroskopisch homogen orientierte Phase zu schaffen, gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Orientierung durch geeignet präparierte Oberflächen. Die Methode ist nur für Schichten geringer Dicke (einige Hundertstel mm bis höchstens 1 mm (3)) brauchbar.

2. Orientierung durch ein homogenes Magnetfeld von einigen Tausend Gauß magnetischer Induktion.

Diese Orientierungseffekte sind die Hauptstützen der heute weitgehend anerkannten Schwarm-Hypothese, nach der die nematischen Flüssigkeiten aus Schwärmen paralleler Moleküle aufgebaut sind. So läßt sich über das Dipolmoment eines ganzen zylindrischen Schwarms dessen Durchmesser zu etwa 10^{-6} cm (das entspricht etwa $4 \cdot 10^3$ Molekülen) bestimmen.

B. PROBLEMSTELLUNG

Als wichtiges Mittel zur Erforschung des mesomorphen Zustandes bietet sich die Molekülspektroskopie an.

D. Vorländer (4) unternahm zuerst solche Untersuchungen, erhielt aber im Absorptionsspektrum mehrerer quaskristalliner organischer Ester nur unbedeutende Veränderungen beim Übergang vom normal-flüssigen zum mesomorphen Zustand.

In neuerer Zeit untersuchten W. Maier und A. Soupe (5) das Spektrum des p-Azoxyanisols zwischen 2300 und 4000 Å. Obwohl im nematischen Zustand geringe Linienverschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur und beim Übergang nematisch $\longrightarrow$ normal-flüssig beobachtet wurden, kamen die Autoren zu dem Schluß, daß das UV-Spektrum für die Feststellung ungewöhnlicher zwischenmolekularer Wechselwirkungen im nematischen Zustand von

geringem Wert ist.

W. Maier und G. Englert (6) nahmen die Infrarotspektren von sieben homologen p-n-Alkyloxyazoxybenzolen, von p-n-Hexyloxyazobenzol, (4-Nitrozinnamal)-4-phenetidin und von p-n-Butyloxybenzoesäure an kristallisiert-festen, kristallin-flüssigen und normal-flüssigen Schichten auf. Die Spektren der beiden flüssigen Phasen erwiesen sich als in allen wesentlichen Punkten identisch; es ergaben sich also keinerlei Hinweise auf spezifische Assoziationen der Moleküle in der kristallin-flüssigen Phase oder auf eine mit der Umwandlung zwischen den beiden flüssigen Phasen verbundene Änderung der Molekülstruktur. Gegenüber den Spektren der kristallisiert-festen Phase zeigten die Spektren der flüssigen Phasen einige charakteristische Unterschiede, aus denen die Existenz mehrerer rotationsisomerer Formen der Alkylketten in den flüssigen Phasen hervorgeht.

Schließlich gelangen W. Maier und G. Englert (7) nematische Ordnungsgradbestimmungen an kristallin-flüssigen Schichten durch Messungen des Dichroismus einiger Infrarotbanden.

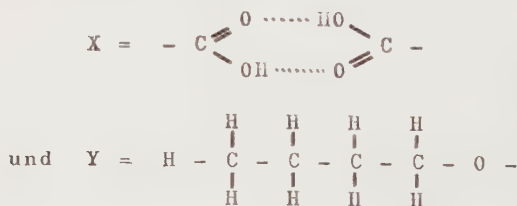
Durchsucht man die Raman-Literatur nach Spektren kristalliner Flüssigkeiten, so ist die Ausbeute recht gering. Nur R. Freymann und R. Servant (8) lieferten Ramanspektren, und zwar von der festen, anisotrop-flüssigen und normal-flüssigen Phase des p-Azoxyanisols. Sie benutzten $\text{Hg-}\lambda\ 5461\ \text{\AA}$ als Erregerlinie; weitere Angaben über den experimentellen Teil ihrer Arbeit machten sie nicht. Der Hauptunterschied in den Spektren der drei Phasen war, daß die feste und die anisotrop-flüssige Struktur eine Linie um $1247\ \text{cm}^{-1}$ aufwiesen, die bei der isotropen Phase fehlte. Dieser ramanspektroskopische Befund steht im Gegensatz zu den infrarotspektroskopischen Ergebnissen von W. Maier und G. Englert (6) und

wird von diesen Autoren angezweifelt.

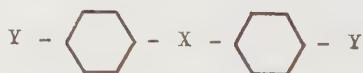
Der Hauptgrund für das Fehlen von Raman-Aufnahmen quasikristalliner Flüssigkeiten ist in der bei allen mesomorphen Phasen auftretenden starken Trübung zu suchen. Sie beruht auf Brechung und Reflexion, hervorgerufen und modifiziert durch die Diskontinuitäten der Brechungsindizes, welche den Schwarmgrenzen entsprechen. Es ist bekannt, daß Güte und Brauchbarkeit eines Raman-spektrums sehr stark von der optischen Reinheit der Substanz abhängen, das heißt die nichtmolekulare Streuung muß vermieden werden, andernfalls das Ramanstreu-licht überstrahlt wird ("Untergrund"). Ebenso wichtig ist, daß das störende Kontinuum des Erregerlichts um wenigstens fünf Zehnerpotenzen geringer ist als die Lichtleistung der Erregerlinie.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es nun, durch Anwendung moderner experimenteller Methoden der Raman-spektroskopie die Registrierung von Spektren mesomorpher Phasen, wenn möglich auch in homogener Orientierung zu versuchen.

Als Versuchssubstanz wurde die farblose p-n-Butyl-oxybenzoesäure gewählt, die mit



das Weygandsche (9) Schema



mesomorpher Verbindungen vom aromatischen Typ erfüllt.

Nach B. Jones (10) liegt ihr Schmelzpunkt bei 147°C und ihr Klärpunkt (Übergang nematisch $\rightarrow$ normal-flüssig) bei 160°C .

Zunächst ist noch zu untersuchen, ob sich die Raman-spektroskopie die Beobachtung verschiedener Autoren, z. B. (11), zunutze machen kann, nach der sich die Extinktion der quasikristallinen Flüssigkeiten in longitudinalen Magnetfeldern von mehr als etwa 1500 Gauß magnetischer Induktion der Extinktion der isotropen Flüssigkeit nähert. Dann könnten Lichtquelle und Streurohr in eine Luftspule mit genügend starkem Feld gebracht und ein Ramanspektrum, allerdings nur vom homogen orientierten Zustand, in klassischer Weise beobachtet werden.

Zur Nachprüfung dieses Effekts an der p-n-Butyloxybenzoesäure seien die Ergebnisse der Extinktionsmessungen im longitudinalen Magnetfeld (Fig. 6, Seite 20) vorweggenommen. Danach verringert sich die mittlere Reichweite des vom Quecksilberbrenner emmitierten Lichts solange, bis die magnetische Induktion eine Größe von etwa 2500 Gauß erreicht hat und bleibt dann bei einem Sättigungswert von knapp 7 mm. Da die mittlere Reichweite im isotropen Zustand mindestens 50 mm beträgt, kann von einer durch das longitudinale Magnetfeld bewirkten Annäherung der Extinktion der anisotropen Phase an den Extinktionswert der isotropen Phase keine Rede sein, so daß die oben beschriebene Beobachtungsmethode im Fall der p-n-Butyloxybenzoesäure nicht möglich ist.

Wegen der starken Extinktion des trüben Mediums kann nur eine kleine Substanzmenge spektroskopiert werden, und es muß wie bei der Kristallpulvermethode "in Durchstrahlung" gearbeitet werden, das heißt Lichtquelle, Probe und Spektrograph liegen auf einer Geraden. Die Lichtquelle muß eine hohe Leuchtdichte aufweisen. Damit der Anteil nichtspektralen Streulichts möglichst niedrig

gehalten werden kann, müssen ferner sehr geringe Kontinuums-Emission des Brenners und extreme Streulichtfreiheit im gesamten Strahlengang gefordert werden.

Die Probensubstanz muß bis 200 Stunden im Temperaturbereich $(154 \pm 4)^{\circ}\text{C}$ gehalten werden können und darf während dieser Zeit keine chemischen Veränderungen erfahren.

Ein homogenes Magnetfeld, das in einem für die Unterbringung eines Heizkörpers ausreichend großen Raum eine magnetische Induktion von mindestens 2500 Gauß liefert, muß zur Spektroskopie magnetisch orientierter Schichten vorhanden sein.

C. GRUNDSÄTZLICHES ZUR EXPERIMENTELLEN TECHNIK.

Die im Teil B. für die Ramanspektroskopie mesomorpher Flüssigkeiten aufgestellten Forderungen wurden im einzelnen durch folgende Teilapparaturen erfüllt:

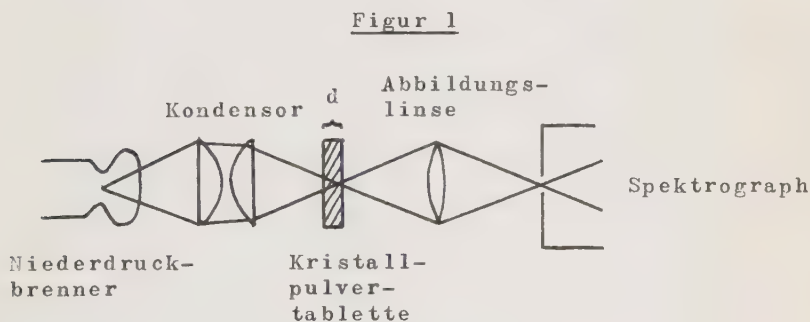
a.) Hg-Niederdruckbrenner hoher Leuchtdichte nach H. Moser und D. Stieler (14):

Die Hg-Niederdruckbrenner bieten gegenüber den Hochdruckbrennern den wichtigen Vorteil eines geringen Untergrundes - das störende Kontinuum im Blaugrünen ist um Zehnerpotenzen geringer als beim Hochdruckbrenner (15)-, ferner wird die Lichtleistung der Linien Hg-f und Hg-g viel schwächer, so daß praktisch nur Hg-e erregend wirkt. Leider ist aber die Leuchtdichte einer Niederdruckentladung wesentlich niedriger als die einer Hochdruckentladung gleichen Querschnitts. Versucht man die Leuchtdichte einer Niederdruckentladung durch Erhöhung der Stromdichte zu steigern, so steigt zugleich die Temperatur im Entladungsraum stark an, so daß dort wieder Hoch-

druckbedingungen herrschen. Dies vermieden Moser und Stieler, indem sie den Bogen in ihrem Brenner nur an einer Einschnürungsstelle im waagrechten Teil des Entladungsrohres mit hoher Stromdichte brennen ließen. Durch den diese Stelle umgebenden Kühlwassermantel kann Temperatúrausgleich erfolgen, und die Charakteristik der Niederdruckentladung bleibt trotz der in diesem Brennfleck hohen Leuchtdichte erhalten, wie die Messungen von J. Brandmüller und H. Moser (15, Seite 285) sicherstellen.

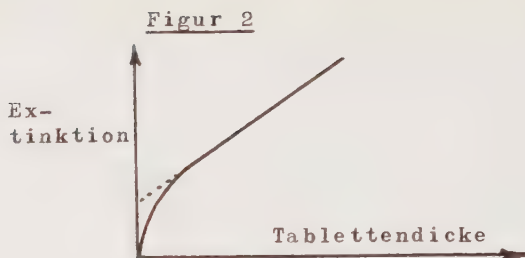
b.) Beobachtungsmethode nach Schrader (12,13):

Diese von Schrader und Mitarbeitern zur Ramanspektroskopie von Kristallpulvern entwickelte sogenannte Tablettenmethode geht aus der schematischen Darstellung in Fig.1 hervor:



In der vorliegenden Arbeit ist die Tablette durch eine Glasküvette ersetzt.

Entscheidend für die Eigenschaften des Spektrums ist bei dieser Anordnung die Schichtdicke d . Schrader (12) konnte experimentell zeigen, daß die Schwächung des Erregerlichts in der Tablette dem schematischen Verlauf der Fig.2 folgt:



Vernachlässigt man den Anstieg der Kurve bei kleinen Schichtdicken, so läßt sich die Erregerstrahlungsintensität I_E exponentiell darstellen:

$$I_E = A \cdot I_o \cdot e^{-kd}$$

A = Konstante

I_o = einfallende Intensität

k = Trübungskoeffizient

d = Schichtdicke

Unter der Annahme, daß die in jedem Punkt der Probe ausgelöste Raman-Streustrahlung proportional der Intensität des Erregerlichts an dieser Stelle ist und daß für die Streustrahlung derselbe Trübungskoeffizient k gilt, erhält Schrader für die Ramanstrahlung I_R in erster Näherung:

$$I_R = B \cdot A \cdot I_o \cdot d e^{-kd}$$

B = Konstante

Daraus ergibt sich, daß die optimale Schichtdicke $d_{\max}$, bei der die Ramanintensität I_R ein Maximum besitzt

$$d_{\max} = \frac{1}{k} ,$$

also gleich der mittleren Reichweite ist. Aus den Formeln folgt ferner, daß das Verhältnis I_R/I_E proportional zu d ist. Mit größerer Dicke der Tablette wächst also die Reinheit des Spektrums, aber die Ramanintensität wird wesentlich kleiner.

Die Ursache der Trübung bei Kristallpulvern ist die optische Inhomogenität an den Kristallflächen, bei den mesomorphen Phasen ist es die gleiche Erscheinung an den Schwarmgrenzen. Die obigen Resultate sind also auch auf die kristallinen Flüssigkeiten anwendbar. Es war nötig, vor Beginn der Ramanaufnahmen die mittlere Reichweite des Erregerlichts in der Probensubstanz zu messen, um einen Anhaltspunkt für die notwendige Schichtdicke zu bekommen.

c.) Zur Temperaturregelung genügt bei hinreichend guter Wärmeisolierung des Heizmantels ein Fallbügelregler. Die Temperaturmessung an der Probe erfolgte durch ein Thermoelement.

d.) Es stand ein Elektromagnet zur Verfügung, der bei einem Strom von 7,5 A und einem Polschuhabstand von 30mm eine magnetische Induktion von 5 kG erbrachte.

D. AUFBAU DER APPARATUR.

Der Aufbau der Apparatur wird an Hand der Fig.3a (Seitenansicht) und 3b (Aufsicht) im einzelnen dargestellt.

Auf der rechten Seite der Abbildung ist der Hg-Niederdruckbrenner NB mit seinem Kühlsystem zu erkennen. Die Einschnürungsstelle des Bogens und die beiden Elektroden sind von je einem Kühlmantel umgeben. Z ist die Zündelektrode, F das (ungekühlte) Lichtaustrittsfenster.

Die Herstellung eines für Dauerbetrieb geeigneten Brenners der geforderten Art war schwierig. Wegen der hohen Temperaturdifferenz zwischen Bogen und Kühlwasser, insbesondere an der Einschnürungsstelle, wurde Duran-50-Glas verwendet. Die Einschnürungsstelle hielt der hohen Belastung erst stand, als sie auf etwa 7 mm erweitert und dickwandiger geblasen worden war.

Nachdem die Lampe nach dem Blasen getempert worden war, wurde die Oxydhaut an den Wolfram-Einschmelzelektroden in einer wässrigen KOH-Lösung elektrolytisch (24V=) beseitigt. Die Reinigung der Lampe erfolgte dann durch mehrmalige Spülung mit Chromschwefelsäure und zum Schluß mit destilliertem Wasser. Auch der Kühlwassermantel ist sorgfältig zu reinigen, weil sich sonst im Betrieb bald zahlreiche Luftblasen ansetzen, wodurch an diesen Stellen starke lokale Erhitzungen entstehen. Wird eine solche Blase dann durch kaltes Wasser weggeschwemmt, kann ein Riß an dieser Stelle die Folge sein.

Anschließend an diese Reinigung wird der Brenner mehrere Stunden an der Hochvakuumanlage evakuiert und durch vorsichtiges Anfächeln mit dem Bunsenbrenner "ausgeheizt". Der Anschlußstutzen, der mit der Hochvakuumanlage durch einen Schliff verbunden ist, befindet sich am oberen Ende der Zündelektrode. Ein zweiter Stutzen ist am hinteren Brennerrohr angeschmolzen. Er dient zum Eindestillieren des Quecksilbers (Schuchardt-Präparat, im Hochvakuum doppelt destilliert) und ist mit dem Verdampfungskolben schlifflos verbunden. Das Destillat sammelt sich ausschließlich im hinteren Brennerrohr, wird zum Betrieb aber auch an der vorderen Elektrode und an der Zündelektrode gebraucht. Deshalb ist das Verbindungsrohr zwischen Brenner und Hochvakuumapparatur so geknickt, daß ein Hochdrehen der Lampe möglich ist, ohne daß destilliertes Quecksilber in die Hochvakuumanlage läuft. Da's Drehen bewirkt die Verteilung des Quecksilbers auf alle drei Elektroden ohne Luftzutritt.

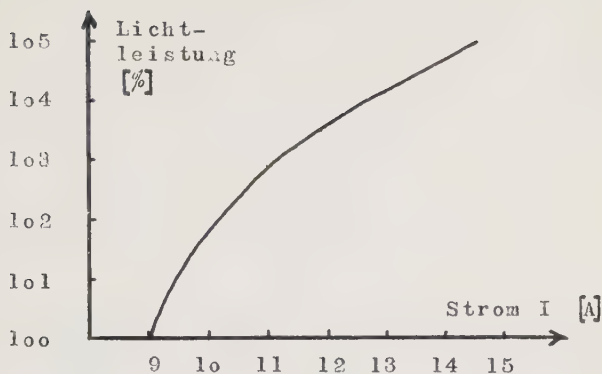
Der Brenner wird über einen Vorwiderstand R von etwa 18 Ohm an eine 220 V-Gleichspannung angeschlossen und das Kühlsystem durch PVC-Schläuche mit einem Umlauf-Thermostaten Th verbunden. Das Zünden wird erleichtert, wenn das Kühlwasser für den Zündvorgang auf ungefähr

60°C erwärmt wird. Gleich nach dem Zünden wird auf die Betriebstemperatur von 20°C heruntergeschaltet. In den Kühlwasserkreislauf ist ein Druckschalter Dr eingesetzt, der über ein Quecksilber-Relais Qu die Stromzuführung an den Brenner unterbricht, falls eine Störung im Kühlsystem auftritt.

Der Druck im Brenner beträgt etwa 10^{-3} Torr. Sobald die Umgebung durch eine Abschirmung vor der zu erwartenden Lichtfülle geschützt ist, kann die Lampe gezündet werden. Ein gewöhnliches Lecksuchgerät oder das Osram-Zündgerät für HBO-Lampen sind dafür geeignet. Alle Zündversuche schlagen jedoch fehl, wenn beim Erwärmen der Elektroden Quecksilber in feinen Tröpfchen an die Brennerwand kondensiert und eine metallisch-leitende Verbindung zwischen der hinteren Brenner Elektrode und der Zündelektrode herstellt: Es kann keine Gasentladung angeregt werden. Zur Abhilfe läßt man durch Neigen der Lampe Quecksilber von der hinteren Brenner Elektrode zur Zündelektrode und zurück laufen, wodurch der Film aus Quecksilbertröpfchen beseitigt wird. Selbstverständlich ist zu zünden, bevor sich der Quecksilberfilm neu bildet.

Die Lampe brennt mit einer Klemmenspannung von ungefähr 40 Volt. Die Stabilität der Klemmenspannung ist bereits ein gutes Zeichen dafür, daß der Brenner keine undichten Stellen aufweist.

Das Ergebnis einer Messung der relativen Lichtleistung des Brenners über das ganze von einem Photoelement registrierte Spektrum in Abhängigkeit vom Brennerstrom zeigt Fig.4 auf Seite 13 (Lichtleistung bei 9 A gleich 100%). Eine nennenswerte Steigerung der Lichtausbeute bei einer Erhöhung der Stromstärke von 9 A auf 15 A ist nicht zu verzeichnen. Zur Schonung der Lampe wurde deshalb die Betriebsstromstärke am Regelwiderstand R auf 9-10 A eingestellt.

Figur 4

Um alle Restgase zu entfernen, blieb die Lampe etwa vier Stunden am Pumpstand brennen, bevor sie abgeschmolzen wurde.

An der optischen Bank wurde der Brenner am Stativ St mit einer Klemme Kl, die um das waagrechte Brennerrohr greift, befestigt. Ein Kartonkasten K mit einer Haube H für die Zündelektrode deckt die Lampe ab.

Der vierte hergestellte Hg-Niederdruckbrenner hoher Leuchtdichte war ungefähr 1500 Stunden in Betrieb, bis er durch einen kleinen Riß im waagrechten Brennerteil unbrauchbar wurde. Bis dahin hatte sich noch keine Schwärzung des Lichtaustrittsfensters, wie von anderen Autoren befürchtet wurde, gezeigt.

Der Doppelkondensor Ko_1 ist zum Lampengehäuse hin mit einer Lichtmanschette LM_1 umgeben. Die Brennweite beträgt etwa 5 cm, die große Lichtstärke wurde nicht voll ausgenutzt.

Der Elektromagnet EM und seine Polschuhe P dienen, auch wenn ohne Magnetfeld spektroskopiert wird, als Halterung für den Aluminium-Heizofen Hz.

Der untere Teil des Heizofens (Fig.5b - 5f in Aufsicht) besitzt einen Hohlraum zur Aufnahme der Küvette

Kü und zwei Bohrungen von je 8 mm Durchmesser zum Lichteintritt und -austritt. Auf diese Bohrungen sind Plan-
glasstücke als Fenster und, soweit dies zur Lichtum-
lenkung notwendig war, kleine, totalreflektierende Pris-
men aufgekittet. Im einzelnen wurden für die verschie-
denen Beobachtungsarten folgende Öfen angefertigt:

Figur 5

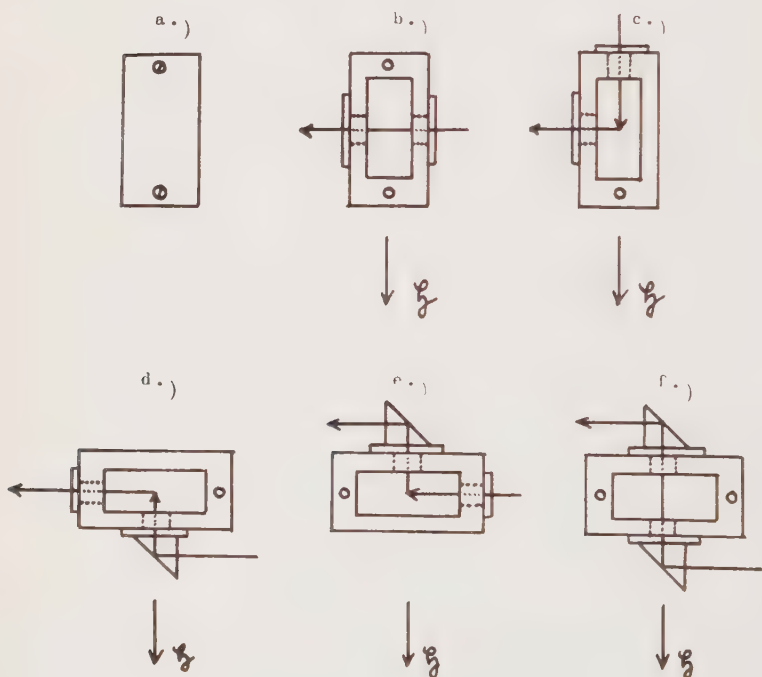


Fig. 5b für mesomorphe Phasen in Durchstrahlung ohne
Magnetfeld oder im transversalen Magnetfeld
Fig. 5c für kristalline und normal-flüssige Phasen
in klassischer Ramanbeobachtung ohne Magnet-
feld. Ein Polschuh ist dabei zu entfernen.
Fig. 5d für mesomorphe Phasen in klassischer Raman-

beobachtung, Richtung des Streulichts im transversalen Magnetfeld.

Fig.5e für mesomorphe Phasen in klassischer Ramanbeobachtung, Richtung des Streulichts im longitudinalen Magnetfeld.

Fig.5f für mesomorphe Phasen in Durchstrahlung im longitudinalen Magnetfeld.

Der obere Teil 5a des Ofens konnte für alle Unterteile 5b - 5f verwendet werden.

Beide Teile haben eine Bohrung, in die je eine 25W-Lötkolbenheizpatrone HP gesteckt wird. Durch einen Schlitz zwischen dem oberen und unteren Stück des Ofens wird, durch Asbestpapier isoliert, die Zuleitung zum Thermofühler ThF geführt.

Der ganze Heizofen ist zur Wärmeisolation von Asbest A umhüllt.

Als Substanzbehälter wurden zunächst die in der Spektralphotometrie üblichen Küvetten mit genau parallelen Stirnflächen verwendet. Sie erwiesen sich als wenig brauchbar, weil entweder die Kittstellen der hohen Temperatur nicht standhielten oder die leicht sublimierende p-n-Butyloxybenzoesäure bei den langen Expositionszeiten aus den Küvetten entwich. Ungünstig war ferner, daß sie nicht evakuiert werden konnten und sich die Substanz durch photochemische Reaktion schnell braun färbte.

Alle diese Nachteile wurden vermieden durch Küvetten, die quaderförmig aus Duran-50 geblasen waren und evakuiert und abgeschmolzen werden konnten. Mit ihnen waren zwei bis drei Aufnahmen von je 50 Stunden Dauer möglich, ehe die Braunfärbung der Substanz einsetzte. Geringe Unebenheiten und Schlieren an den Stirnflächen können in Kauf genommen werden, da für die Abbildung eines Leuchtolumens von etwa 200 mm^3 nicht die Qualität einer punktförmigen Abbildung nötig ist. Für die Anordnungen 5b und

5f wurden Küvetten mit den Abmessungen Breit x Tiefe x Höhe = 12mm x ymm x 20mm (y = notwendige Schichtdicke + 1mm) verwendet, für 5c, 5d, 5e solche mit den Maßen 12mm x 12mm x 20mm.

An den Heizofen schließt sich nach links zur Verminderung des Streulichts eine zweite Lichtmanschette LM_2 an, die bis zum Spektrographen Sp reicht und auch den Kondensor Ko_2 (Brennweite 45mm; Öffnungsverhältnis 1:1) umgibt.

Der Steinheil-Dreiprismen-GH-Spektrograph war für alle Messungen mit der Kollimatorbrennweite 650 cm und der Kamerabrennweite 640 cm ausgestattet ("mittlerer Arm"). Das Öffnungsverhältnis betrug 1:10, das Auflösungsvermögen bei 4600 Å (entsprechend einem $v = 1200 \text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit Hg-e) 0,3 Å oder $1,5 \text{ cm}^{-1}$, die Lineardispersion 12,5 Å/mm bzw. $60 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$.

S bezeichnet in der Fig.3 den Spektrographenspalt.

Die beiden Kondensoren und der Tisch T sind verschiebbar auf eine optische Bank OB montiert. Bei klassischer Ramanbeobachtung stehen Brenner und Kondensor Ko_1 natürlich senkrecht zur optischen Achse des Spektrographen.

Wird an Stelle des Spektrographen ein Photoelement gesetzt, so läßt sich die ganze Apparatur der Fig.3 zu Extinktionsmessungen verwenden. Eine Siemens-Hallsonde FA 22, die an die Stelle der Küvette gebracht wird, gestattet die Bestimmung der magnetischen Induktion in Abhängigkeit vom Spulenstrom des Magneten.

E. JUSTIERUNG DER APPARATUR.

Wegen der geringen Intensität des Ramanspektrums ist eine genaue optische Justierung der Apparatur unerlässlich. Bei der vorliegenden Anordnung wird die Licht-

quelle durch den Kondensor Ko_1 im Maßstab 1:1 in die Küvette $Kü$ abgebildet, die lichtstreuende Substanz sodann durch den Kondensor Ko_2 im gleichen Maßstab auf den Spektrographenspalt S .

Im einzelnen erfolgt die Justierung in folgender Weise:

1. Der Spektrograph wird so aufgestellt, daß sein Kollimator parallel zur Kante des Tisches Ti als Bezugslinie steht.

2. Die Mittelpunkte des Kondensors Ko_1 und des Fensters im Heizofen werden auf die Höhe des Spektrographenspalt über dem Tisch Ti gebracht.

3. Man stellt durch seitliches Verschieben des Elektromagneten auf dem Tischchen T das Fenster im Heizofen in die Achse, die durch die optische Bank vorgegeben ist.

4. Der Kondensor Ko_2 wird auf das Doppelte seiner Brennweite vom Spalt S entfernt.

5. Man bringt eine kleine Pilotlampe in die Küvette an die Stelle, von der das Ramanlicht ausgeht. Durch Veränderung der Stellung von T auf OB und seitliches Verschieben der optischen Bank, sowie vertikales Verstellen von Ko_2 erreicht man die scharfe Abbildung der Pilotlampe im (fast geschlossenen) Spalt. Es ist zu beachten, daß die optische Bank parallel zur Kante des Tisches Ti stehen muß.

6. Der Kondensor Ko_1 wird auf das Doppelte seiner Brennweite von der Pilotlampe entfernt.

7. Der Heizofen mit der Pilotlampe wird weggenommen und ein weißer Schirm gleichen Querschnitts mit einer Markierung an der Stelle des Beobachtungsfensters zwischen die Polschuhe gesetzt.

8. Man zündet die Ramanlampe und entwirft durch Höhenverstellung und Verschieben des Brenners ein schar-

fes Bild des Leuchtflecks auf der Marke am Schirm.

9. Der Heizofen wird wieder statt des Schirms zwischen die Polschuhe gesetzt.

F. SUBSTANZEN.

Die p-n-Butyloxybenzoesäure wurde nach B. Jones (10) aus p-Oxybenzoesäure und Butyljodid dargestellt und die zunächst gelbbraune Substanz mehrfach in heißer Essigsäure umkristallisiert. Völlig farblos war die Verbindung erst nach zweimaliger Sublimation. Der Schmelzpunkt lag bei 161°C , der Klärpunkt bei 147°C . B. Jones (10) gibt die Werte 160°C bzw. 147°C an. Im kristallinen flüssigen Zustand konnte die p-n-Butyloxybenzoesäure auf mindestens 115°C unterkühlt werden, bis Kristallisation eintrat. Diese Möglichkeit zur Unterkühlung kann man sich zunutze machen, um bei der Ramanaufnahme der mesomorphen Phase über ein größeres Temperaturintervall zu verfügen.

Zur Herstellung eines Einkristalls nach Bridgman wurde eine würfelförmige, nach unten konisch und korkzieherartig auslaufende Küvette mit normal-flüssiger p-n-Butyloxybenzoesäure gefüllt und aus einem Temperaturbad von 150°C mit einem Vorschub von 9mm/Tag bei einer Temperaturdifferenz von 50°C gezogen. Der Einkristall war optisch klar, obwohl er aus der trüben Schmelze entstanden war.

Es wurde noch die der p-n-Butyloxybenzoesäure am nächsten verwandte p-n-Butylbenzoesäure, ebenfalls eine Substanz mit kristallin-flüssiger Phase, dargestellt, weil man sich von ihrem Ramanspektrum eine Hilfe bei der Zuordnung der p-n-Butyloxybenzoesäure-Ramanlinien erwarten konnte. Die Herstellung erfolgte nach der Vor-

schrift von A. Zaki und N. Fakim (16), die von n-Butylbenzol ausgingen.

Nach Umkristallisation in Alkohol und Sublimation lag der Schmelzpunkt bei 98°C, der Klärpunkt bei 112°C. C. Weygand und R. Gabler (17) hatten 99,5°C bzw. 113°C gefunden.

Die Herstellung eines optisch klaren Einkristalls von dieser Substanz gelang nicht.

G. MESSUNGEN UND MESSERGEBNISSE.

Wie bereits erwähnt, mußten den eigentlichen Ramanbeobachtungen Extinktionsmessungen vorausgehen. Dazu wurde die Anordnung der Fig. 5f verwendet.

Um die Extinktion der Küvetten zu eliminieren, wurden zunächst zwei Plangläser von je 1 mm Dicke in den Strahlengang geschaltet und der Photostrom gemessen. Der Wert lieferte das Intensitätsmaß α_1 für die bekannte Extinktionsformel:

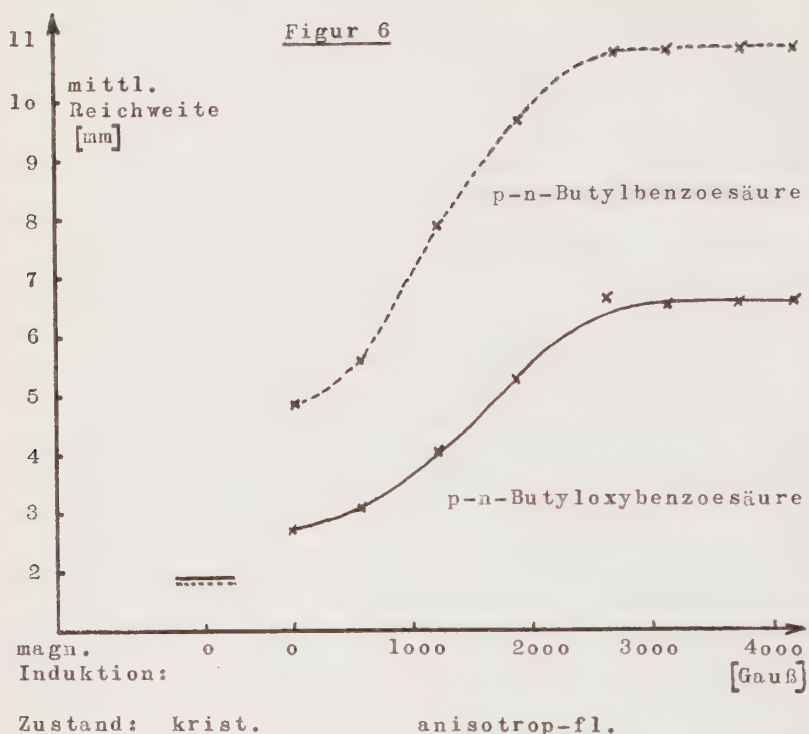
$$w = \frac{d}{2,303 \cdot \log \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}$$

w = mittlere Reichweite

d = Schichtdicke

α_2 wurde jeweils für die kristalline, isotrop-flüssige und anisotrop-flüssige Phase, letztere im longitudinalen Magnetfeld in 1-A-Intervallen des Spulenstroms ($\hat{=}$ 600 Gauß), bestimmt. Da die Ausrichtung der Schwärme im Magnetfeld nicht sofort erfolgt, wurde zwischen Einschalten des Magnetfelds und Ablesen des Photostroms einige Minuten gewartet.

Fig. 6 auf Seite 20 gibt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Reichweite von der Stärke



des longitudinalen Magnetfelds. Beide Kurven treten bei einer magnetischen Induktion von 2500 Gauß in die Sättigung ein, das heißt es müssen mindestens 2500 Gauß gegeben sein, damit die Ausrichtung der Schwärme vollständig ist. Die optimale Schichtdicke nach Schrader beträgt dann bei der p-n-Butyloxybenzoessäure etwa 6,5mm, bei der p-n-Butylbenzoessäure ungefähr 11 mm.

Im transversalen Magnetfeld tritt keine Extinktionsänderung auf.

Tab.1 auf Seite 21 gibt die Daten zu den wichtigsten Ramanbeobachtungen wieder.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Fe	-	-	-	di- rekt	1/25 sec	-	-	-
2	Hg	-	-	-	"	8min	-	-	-
3	Hg	-	-	-	"	20min	436	-	-
4	Bu	2o	krist.	1o	5c	44	-	-	viele
5	Bu	16o	isotr- fl.	1o	5c	41	-	-	1
6	Be	2o	fl.	1o	5c	46	-	-	viele
7	Bu	135	aniso- tr-fl.	6	5b	48	436	-	viele
8	Bu	"	"	12	5b	19o	436	-	1
9	Bu	"	"	6	5f	44	-	long.	mehrere
10	Bu	"	"	6	5b	47	-	transv.	einige
11	Bu	"	"	1o	5d	44	-	transv. zum Streulicht- Austritt	2
12	Bu	"	"	1o	5e	48	-	long. zum Streulicht- Austritt	1
13	Bu	2o	Einkri- stall I	12	5c	47	-	-	viele
14	Bu	2o	Einkri- stall II	12	5c	48	-	-	viele

Spalte 1: Aufnahme Nr.

2: Substanz

3: Temperatur [°C]

4: Phase

5: Schichtdicke [mm]

6: Beobachtungsart bzw.
Heizofen nach Fig.

7: Belichtungszeit

[Std.]

8: Filter, $\lambda_{\max}$ [mμ]

9: Magnetfeld

10: Bemerkung über die
Zahl der Raman-
linien

Bu = p-n-Butyloxybenzoesäure, Be = Benzol

Aufnahme Nr. 8 mit der doppelten Schichtdicke gegen-
über Nr. 7 zeigt deutlich, wie nachteilig zu große
Schichtdicken die Linienausbeute beeinflussen. Der Ein-
kristall lieferte das linienreichste Ramanspektrum. Er

wurde in zwei zueinander senkrechten Stellungen spektroskopiert (Aufnahmen Nr. 13 und 14).

Mit Ausnahme der Kristallspektren waren alle Aufnahmen durch sehr geringe Intensität der Ramanstrahlung gekennzeichnet. Ein Beispiel dafür gibt ein Vergleich der Aufnahmen Nr. 5 und 6: Bei identischer Versuchsanordnung und fast gleich langer Belichtungszeit lieferte flüssiges Benzol ein Spektrum mit zahlreichen Linien, während normal-flüssige p-n-Butyloxybenzoesäure nur 1 Ramanlinie ergab. Bei der p-n-Butylbenzoesäure schließlich versagten alle bei der p-n-Butyloxybenzoesäure noch erfolgreichen Versuchsanordnungen.

Bei allen Aufnahmen unterschied sich die Schwärzung an den Stellen einer Ramanfrequenz nur wenig von der des Untergrunds. Der anfangs verwendete Feinkornausgleichsentwickler Ilford ID-11 war deshalb ungeeignet. Die Feinkornplatten Ilford FP 4 (Empfindlichkeit 23 DIN) wurden also sehr hart entwickelt, und zwar 12 Minuten bei 20°C im Metol-Hydrochinon-Entwickler Gaevart G 201. Auch jetzt registrierte das Mollsche Mikrophotometer nur die kräftigsten Linien. Durch folgende Methode konnten auch Linien ausgemessen werden, die mit dem Auge nicht mehr zu erkennen waren: Die Spektren wurden fünf-fach auf extrahartes Papier vergrößert. Durch die zweimalige kräftige Erhöhung der Gradation wurden feinste Schwärzungsunterschiede wahrnehmbar, allerdings mußte das Spektrum je nach Schwärzung des Untergrunds abschnittsweise vergrößert werden, weil mit steilerer Gradationskurve naturgemäß eine Einengung des kopierbaren Schwärzungsumfangs verbunden ist.

Für die Wellenlängenbestimmung der Ramanlinien wurde das Eisenspektrum Nr. 1 photographiert und auf das Papier mitvergrößert. Die Aufnahmen Nr. 2 und 3 vom Brenner allein dienten zur Identifizierung nicht-ramaner-

regter Linien in den Ramanspektren.

Eine Primärfilterung durch ein Interferenzfilter ($\lambda_{\max} = 436 \text{ m}\mu$) brachte keine nennenswerte Verbesserung der Spektren.

Soweit das Magnetfeld zur homogenen Orientierung der mesomorphen Phase eingeschaltet war, betrug die magnetische Induktion 4900 Gauß.

Tab. 2 auf den Seiten 24 und 25 gibt die Meßergebnisse wieder. Die Lage der Linien ist als Verschiebung zur Erregerlinie in cm^{-1} , die Intensität dahinter in einer bis 10 reichenden Skala nach visueller Schätzung vom Photopapier angegeben. (oo) bedeutet, daß die Linie nicht in der ganzen Höhe des Spektralbandes erkennbar war.

Zum Vergleich enthält die erste Spalte Freiburger Raman- und IR-Messungen (18,6) an der kristallinen bzw. flüssigen Phase der p-n-Butyloxybenzoesäure.

H. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE.

Im folgenden wird als Beitrag zum Problem der molekularen Struktur kristallin-flüssiger Substanzen eine Zuordnung der Ramanlinien der p-n-Butyloxybenzoesäure zu ihren Schwingungsformen versucht.

Bei dieser Aufgabe wird man vom reichhaltigen IR- und Ramanmaterial verwandter Substanzen, das in den letzten Jahrzehnten erbracht worden ist, ausgehen. Von zentraler Bedeutung sind dabei die Schwingungsformen des p-disubstituierten Benzolgerüsts, weil sie im Ramanspektrum gegenüber denen der beiden Flügelgruppen am zahlreichsten und intensivsten zu erwarten sind. Ausgehend von der Untersuchung der Benzol-Schwingungsformen durch K. W. F. Kohlrausch (19) können folgende

(IR) (6)	Raman (18)	poly- kristallin	Ein- kristall I	Ein- kristall II
608				
635	634(1)	640(o)	640(1)	640(1)
697	699(o)			
777	767(o)	762(o)	774(oo)	771(o)
	823(1)	829(o)	828(1)	831(o)
850			850(1)	851(o)
879			877(o)	878(oo)
			912(o)	
1110			1107(o)	1108(o)
	1131(1)	1138(ob)	1138(1sb)	1141(1sb)
1170	1176(3)	1171(3)	1177(3)	1176(3)
	1199(o)	1197(o)	1198(oo)	
1250	1251(2)	1255(2)	1257(2)	1257(2)
1297	1281(2)	1286(2)	1292(2)	1292(2)
			1309(o)	1308(o)
		1319(o)	1322(2)	1322(2)
1418				
				1583(1)
1600	1609(6)	1601(6)	1604(6)	1605(7)
				1623(o)
1685			1640(oo)	1632(o)

b = breit

sb = sehr breit

belle 2

a n i s o t r o p - f l ü s s i g

ohne Magnet- feld	transv. Magnet- feld	long. Magnet- feld	Zuordnung
494(oo)	494(1)		w_{22}
		612(1)	$>w_{12}$
686(o)		685(3)	w_5
73o(oo)		744(1)	w_{24}
			$\rho(\text{CH}_2)$
	831(o)	838(o)	$w_{14,17}$
	858(1)		
			$\rho(\text{CH}_3)$
	911(1)	9o8(oo)	$v_{0-C-C-C-C}$
	11o5(oo)		w_{29}
1131(oo)			w_3
117o(oo)	1168(o)	1175(oo)	w_4
			w_{2o}
			v_{C-O}
			w_{11}
			$\gamma(\text{CH}_2)$
			$\delta(\text{OH})$
		1414(o)	w_{28}
			w_{1o}
16o5(5)	16o5(3)	16o5(1)	w_2
		1624(o)	w_{27}
			$v_{C=O}$

Arbeiten herangezogen werden:

von E. Herz, L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch (20)
über die Benzoessäure,

von E. Herz, H. Wittek (21) über para-substituierte
Benzoessäuren, darunter p-Oxybenzoessäure und p-Methoxy-
benzoessäure,

von K. W. F. Kohlrausch, O. Paulsen (22) und

von E. Herz, K. W. F. Kohlrausch, R. Vogel (23) über
p-Benzolderivate,

von K. W. F. Kohlrausch (24) über CH-Deformations-
frequenzen bei p-Benzolderivaten,

von W. Maier, G. Englert (25) über p-Derivate des
Azobenzols und Azoxybenzols,

von A. R. Katritzky, P. Simmons (26) über eine sehr
große Zahl symmetrisch und unsymmetrisch substituierter
p-Derivate des Benzols, allerdings nur vier ebene Ge-
rüstschwingungen, vier δ_{CH} - und eine γ_{CH} -Schwingung dis-
kutierend,

von E. W. Schmid, J. Brandmüller, G. Nonnenmacher
(27) über Molekülmodellrechnungen an symmetrisch sub-
stituierten Paraderivaten des Benzols.

In den Veröffentlichungen der Vierzigerjahre sind
dem damaligen Stand der experimentellen Spektroskopie
entsprechend nur wenig Banden bzw. Linien angegeben.
Den Arbeiten (20) bis (25) gemeinsam ist ein großes
Durcheinander in der Bezeichnungsweise der vom Benzol
abgeleiteten Grundschwingungen substituierter Benzole.
Erst Schmid, Brandmüller und Nonnenmacher (27) gelangen
auf Grund der modernen Verfahren der Molekülmodellrech-
nung zu verlässlichen Zuordnungen und Schwingungsformen
der Paraderivate des Benzols. Sowohl Zuordnung als auch
Schwingungsbilder weichen zum Teil erheblich von den
Angaben der älteren Veröffentlichungen ab. Im folgenden
wird die Bezeichnungsweise aus (27), nämlich Durch-

nummerierung der Normalschwingungen des p-disubstituier-
ten Benzols von ω_1 bis ω_{30} , verwendet.

Um von der in der Veröffentlichung (27) geleisteten
Rechenarbeit, die sich auf einfache symmetrische p-Sub-
stitutionen des Benzols bezieht, profitieren zu können,
muß man die beiden Flügelgruppen der p-n-Butyloxybenzoe-
säure als einfache Substituenten betrachten, so daß
sich das Schema



ergibt. Auch von der Dimerisation im flüssigen Zustand
soll abgesehen werden. Mit dieser Vereinfachung weist
das Molekül 30 Normalschwingungen auf und besitzt C_{2v} -
Symmetrie, da nach dem im Teil A Gesagten nicht daran
gezweifelt werden kann, daß das Molekül gestreckt vor-
liegt. Die von Schmid, Brandmüller, Nonnenmacher (27)
untersuchten symmetrischen p-Derivate besitzen D_{2h} -
Symmetrie, so daß nach den bekannten Methoden der Grup-
pentheorie noch die Frage der Klassenzugehörigkeit und
Aktivität der Normalschwingungen beim Übergang zur C_{2v} -
Symmetrie zu klären ist. Es ergibt sich Tab.3 auf Sei-
te 28.

Bei den unsymmetrisch substituierten Derivaten kön-
nen also alle Normalschwingungen im Ramaneffekt auftre-
ten, im IR-Spektrum bleiben noch drei Schwingungen in-
aktiv, da aber im tatsächlich vorliegenden Molekül die
Symmetrie weiter erniedrigt ist, muß auch mit ihrer
Aktivität gerechnet werden.

Eine Zuordnung der beobachteten Ramanlinien ist in
erster Näherung durch Einordnung in den von Schmid,
Brandmüller, Nonnenmacher (27) bei p-Xylol, p-Difluor-
benzol, p-Dichlorbenzol, p-Dibrombenzol und p-Dijod-
benzol gefundenen Frequenzbereich möglich. Dieser ist

Tabelle 3



	d. Klasse	A _g ; p ; ia	→	11 Schwingungen d. Klasse A ₁ ; p ; a
w _{1,2,3,4,5,6}		B _{2u} ; v ; a	→	
w _{18,19,20,21,22}	"	B _{1g} ; dp ; ia	→	
w _{9,10,11,12,13}	"	B _{3u} ; v ; a	→	B ₁ ; dp ; a
w _{26,27,28,29,30}	"	A _u ; v ; ia	→	
w _{7,8}	"	B _{2g} ; dp ; ia	→	A ₂ ; dp ; ia
w ₁₇	"	B _{1u} ; v ; a	→	
w _{14,15,16}	"	B _{3g} ; dp ; ia	→	B ₂ ; dp ; a
w _{23,24,25}	"			

a = IR-aktiv

p = polarisiert

ia = IR-inaktiv

dp = depolarisiert

v = Raman-verboten

in Tab.4 in der zweiten Spalte angegeben, die dritte Spalte enthält die von Katritzky, Simmons (26) angegebenen Werte für p-Methoxyphenol bzw., soweit ein Schwingungsbereich angegeben ist, für alle spektroskopierten parasubstituierten Benzole. Grundschwingungen, die außerhalb des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bereichs (450 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}) liegen, wurden weggelassen. Die vierte Spalte bleibt vorläufig außer Betracht.

Tabelle 4

1	2	3	4
w_2	1545-1617	1607	1605 LT,B,K
w_3	1045-1245		1138 B, Intensität gegenüber w_{20}
w_4	1142-1183	1172	1177 LT,B,K
w_5	680-858		686 LT,B
w_7	945-961		nicht beobachtet
w_{10}	1545-1617	1580+6	1583 B,K
w_{11}	1285-1319	1285+11	1292 B,K
w_{12}	623-644		(612 LT); 640 B
w_{14}	795-836	828	829 B,K
w_{15}	464-507		nicht beobachtet
w_{17}	800-811		(829) IR-Verbot
w_{19}	1466-1513	1508	nicht beobachtet
w_{20}	1066-1225		1198 B, Intensität gegenüber w_3
w_{21}	995-1025		nicht beobachtet
w_{22}	425-740		494 LT,B
w_{23}	926-935		nicht beobachtet
w_{24}	692-698, theor. 730		730 LT,B
w_{27}	1618-1634		1623 LT,B
w_{28}	1344-1429	1409+8	1414 LT,B,K
w_{29}	1083-1120	1100	1107 LT,B,K

Spalte 1: Schwingungsform

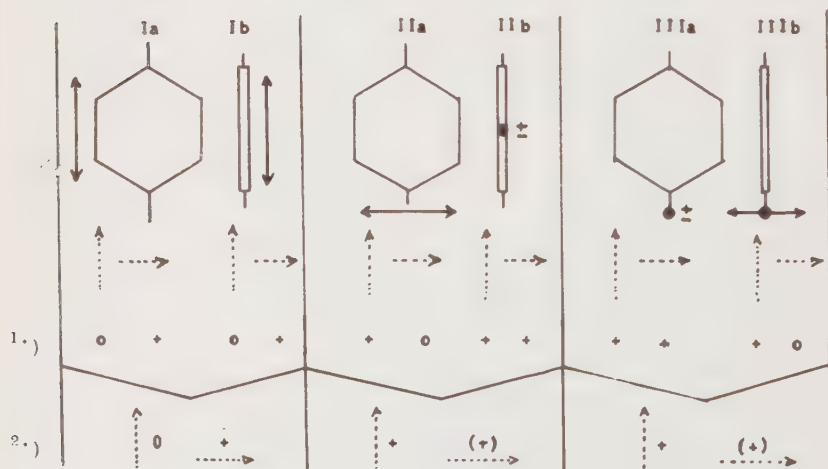
2: Frequenzbereich nach (27) in cm^{-1}

3: Frequenzangabe bei (26) in cm^{-1}

4: Zuordnung

Wie erwartet, müssen eine Reihe von Zuordnungen wegen der Größe mancher Bereiche und des Linienreichtums des p-n-Butyloxybenzoesäure-Spektrums mehrdeutig bleiben. Es ist noch eine weitere Beziehung zwischen Molekülbau und Spektrum als nur die Lage der Ramanlinien heranzuziehen, um eine strengere Zuordnung zu ermöglichen. Hier bietet sich der Intensitätsvergleich der Ramanlinien in transversaler (Durchstrahlungsrichtung $\perp$ Magnetfeld) und longitudinaler (Durchstrahlungsrichtung $\parallel$ Magnetfeld) Beobachtung an. Eine Energieaufnahme aus dem eingestrahltten Licht ist nur möglich, wenn die Schwingung eine Querkomponente zur Einstrahlungsrichtung besitzt. Mit anderen Worten: Eine ausschließlich in der Längsachse des Moleküls verlaufende Schwingung ist bei longitudinaler Beobachtung - es gilt ja: Molekülachse $\parallel$ Magnetfeld - inaktiv. In schematischer Darstellung ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Figur 7



Ausgezogene Pfeile bedeuten Schwingungsrichtung, unterbrochene Lichteinstrahlrichtung. Die mit $\pm$ versehenen Punkte in IIb und IIIa zeigen Schwingungen senkrecht zur Papierebene an.

I behandelt den Fall einer Schwingung ausschließlich in Richtung der Moleküllängsachse, II einer Schwingung ausschließlich quer dazu, III denjenigen einer Schwingung senkrecht zur Benzolebene. Die Fälle a.) und b.) unterscheiden sich durch eine Drehung der Benzolebene um 90^0 . Die Zeile 1.) gibt die zu erwartende Aktivität der betreffenden Ramanlinie an. Man erkennt, daß bei I. die Lage der Benzolebene zum einfallenden Licht gleichgültig ist. Im Fall II jedoch verschwindet die entsprechende Ramanlinie nur, wenn der quer einfallende Erregerlichtstrahl in der Molekülebene liegt, die (relative) Intensität der Linie wächst mit dem steileren Auftreffen des Erregerlichts auf die Benzolebene. Für III gilt das Entsprechende. Deshalb gibt Zeile 2.) eine Summierung der Aktivität über alle Moleküllagen. (+) bedeutet dabei eine Intensität, die zwischen 0 und + liegt. Die Fälle II und III sind demnach durch den beschriebenen Longitudinal-Transversal-Effekt nicht zu unterscheiden. Es ist aber möglich, allein durch den Intensitätsunterschied von longitudinaler und transversaler Beobachtung die Schwingungen vom Typ I mit größerer Streuintensität bei Durchstrahlung quer zur Molekülachse ("Transversaleffekt") von den Fällen II und III mit stärkerer Intensität bei Durchstrahlung parallel zur Molekülachse ("Longitudinaleffekt") zu trennen. I, II und III lassen sich schließlich von allen Schwingungsformen differenzieren, bei denen weder Quer- noch Längskomponente der Schwingung stärker überwiegt, die also keinen Effekt zeigen. Zur Anwendung dieser Kriterien ist natürlich notwendig, daß bei I, II und III

wenigstens eine Beobachtungsrichtung eine registrierbare Ramanlinie liefert, in den übrigen Fällen müssen die Ramanbanden in longitudinaler und transversaler Beobachtung vorliegen.

Es ist nun nötig, die von Schmid, Brandmüller, Nonnenmacher (27) angegebenen Schwingungsbilder auf ein Vorwiegen transversaler oder longitudinaler Schwingungsanteile zu untersuchen. Um die tatsächlichen Auslenkungen der Atome zu erhalten, sind die Pfeillängen durch die Wurzeln aus den Massen der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen (C_4H_9O und $COOH$) zu dividieren. Summiert man nun die Longitudinal- und Transversalkomponenten aller Auslenkungen in einer Schwingungsform für sich, so läßt sich die Differenz der beiden Summanden als Maß M für die Longitudinalität bzw. Transversalität der betreffenden Normalschwingung benutzen. Tab.5 gibt die M -Werte in willkürlichen Einheiten wieder.

Tabelle 5

Schwingungsform	M	Effekt
w_2	13 L	TE
w_3	24 L	TE
w_4	9 L	(TE)
w_5	35 T	LE
w_{10}	8 T	(LE)
w_{11}	6 T	(LE)
w_{12}	9 T	(LE)
w_{19}	6 L	(TE)
w_{26}	30 L	TE
w_{21}	0	-
w_{22}	32 L	TE
w_{27}	6 T	(LE)
w_{28}	27 T	LE
w_{29}	9 L	(TE)

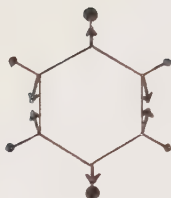
L bedeutet ein Überwiegen der Schwingungsbewegungen

in der Moleküllängsachse, T ein Überwiegen der Schwingungsbewegungen quer dazu. Im ersten Fall ist ein Transversaleffekt TE, im zweiten ein Longitudinaleffekt LE zu erwarten. Bei geringerem Überwiegen einer Komponente sind TE bzw. LE in Klammern gesetzt.

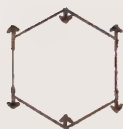
Die Normalschwingungen $\omega_{7,14,15,17,23,24}$ für die aus (27) keine vergleichbaren M-Werte zu entnehmen sind, erfolgen aus der Benzolebene heraus, sie gehören also zur Klasse III und müssen eher einen Longitudinaleffekt aufweisen.

Die qualitative Berücksichtigung des Longitudinal-Transversaleffekts ermöglicht nun zusammen mit den in Tab.4 angegebenen Erwartungsbereichen die eindeutige Zuordnung fast aller ebenen Schwingungen des p-substituierten Benzolrings. Die Ergebnisse dieser Zuordnungen sind in Tab.4, Spalte 4 eingetragen. Zugleich erläutern folgende Symbole die Zuordnungskriterien: LT: Longitudinal-Transversal-Effekt, B: die Ramanverschiebung liegt im Bereich, der von Schmid, Brandmüller, Nonnenmacher (27) angegeben wird, K: die Zuordnung wird durch die Arbeit von Katritzky, Simmons (26) bestätigt.

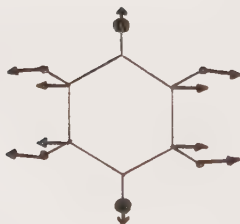
Bei neun Zuordnungen wurde der Longitudinal-Transversal-Effekt verwendet. Um deutlich die Übereinstimmung zwischen Schwingungsbild und Ramanintensität der zwei zueinander senkrechten Orientierungen zu zeigen, sind in Fig.8 auf Seite 34 die Schwingungsbilder dem Intensitätsvergleich $I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} + m$ gegenübergestellt. Für m wurden dabei die Intensitätsstufen "nicht beobachtet", "0", "1", "2" usw. als Einheiten gezählt. "00" liegt zwischen "nicht beobachtet" und "0". Atombewegungen, die in longitudinaler und transversaler Richtung gleich große Komponenten liefern, wurden weggelassen.

Figur 3 $w_2:$ 

$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} + 2$$

 $w_4:$ 

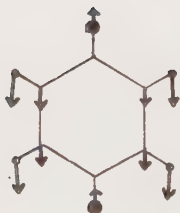
$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} + 1/2$$

 $w_5:$ 

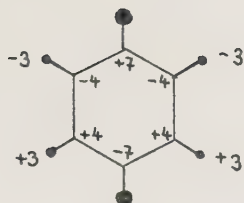
$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} - 4$$

 $w_{12}:$ 

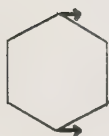
$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} - 2$$

 $w_{22}:$ 

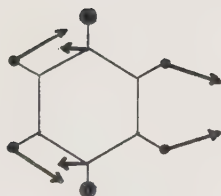
$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} + 2$$

$w_{24}:$ 

$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} + 2$$

 $w_{27}:$ 

$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} - 1$$

 $w_{28}:$ 

$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} - 1$$

 $w_{29}:$ 

$$I_{\text{trans}} = I_{\text{long}} + 1/2$$

Obwohl der qualitative Zusammenhang zwischen bevorzugter Schwingungsrichtung und Longitudinal- bzw. Transversaleffekt für die Zuordnung ausreichend ist, soll noch die Frage nach einem quantitativen Zusammenhang zwischen M und m gestellt werden. Es kann sich dabei freilich nur um einen rohen Vergleich handeln, denn es dürfen mehrere mögliche Fehlerquellen nicht übersehen werden: Der nematische Ordnungsgrad ist immer kleiner

als 1 (7), das eingestrahlte Licht war konvergent, in der Substanz wurden durch Brechung und Reflexionen Richtungsänderungen des Erregerlichts hervorgerufen, vor allem aber war das Streuspektrum sehr schwach, und Intensitäten konnten deswegen nur grob geschätzt werden (Teil G). Deshalb wurde bei der Berechnung von M auch darauf verzichtet, die Abhängigkeit der effektiven Transversalkomponente von der Lage der Benzolebene bei quer einfallendem Erregerlicht in den Fällen II und III (Seite 31) zu berücksichtigen.

Der Korrelationskoeffizient zwischen den Wertereihen von M (L positiv, T negativ gezählt) und m liegt bei $+0,9$. Da er bei strenger Proportionalität den Wert 1,0 annimmt und bei Fehlen jeglicher Korrelation verschwindet, zeigt er einen quantitativen Zusammenhang zwischen M und m an.

Zweifel über die richtige Zuordnung bestehen noch bei den Ramanlinien 1138 cm^{-1} und 1197 cm^{-1} , für die keine Registrierungen im orientierten Zustand vorliegen. Es kommen die Schwingungsformen w_3 und w_{20} , beide mit sehr breiten und fast gleichen Erwartungsbereichen in Frage. Es ist naheliegend, die intensivere Bande bei 1138 cm^{-1} der Schwingungsform w_3 zuzuordnen, die im Gegensatz zu w_{20} bereits bei D_{2h} -Symmetrie ramanaktiv ist. Diese Zuordnung steht im Einklang mit der Feststellung von Kohlrausch, Paulsen (21), daß die bei D_{2h} -Symmetrie im Ramaneffekt verbotenen, bei C_{2v} erlaubten Schwingungen hier, wenn überhaupt, dann mit sehr geringer Intensität auftreten.

Die Ramanlinie bei 829 cm^{-1} ist nach dem Erwartungsbereich von (26) und (27) der Schwingungsform w_{14} zuzuordnen. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht auch für w_{17} , obwohl 829 cm^{-1} außerhalb deren Erwartungsbereich liegt. w_{17} sollte nämlich im Gegensatz zu w_{14} IR-

inaktiv sein, und es ist die Ramanlinie bei 829 cm^{-1} , die kein Pendant im IR-Spektrum hat. Doch kann diese Auswahlregel für ν_{17} , wie auf Seite 27 dargelegt wurde, aufgehoben sein. Das Fehlen eines Longitudinal- bzw. Transversaleffekts gibt für keine der beiden Schwingungsformen einen Hinweis.

Nachdem nun mit Hilfe der angegebenen Kriterien für alle beobachteten Schwingungsformen der Molekülmittelgruppe eine Zuordnung angegeben werden konnte, bleiben noch acht Ramanlinien übrig, die den Flügelgruppen zuzuordnen sind. Dementsprechend treten sie nur schwach in Erscheinung: sechs von ihnen konnten nur im festen Zustand beobachtet werden, in dem die Streufähigkeit erheblich größer ist als im kristallin-flüssigen Zustand.

Nach Maier, Englert (6), die beim p-n-Butyloxyazoxybenzol für $\rho(\text{CH}_2)$ 742 cm^{-1} und für $\rho(\text{CH}_3)$ 873 cm^{-1} angeben, läßt sich die Linie bei 762 cm^{-1} , auch im Einklang mit L. J. Bellamy (28), als CH_2 -rocking und die bei 877 cm^{-1} als CH_3 -rocking deuten. Derselben Veröffentlichung (6) folgend kann man die Ramanbande bei 912 cm^{-1} mit Transversaleffekt als Butyloxy-Kettenvalenz-Schwingung interpretieren.

Im Bereich der Linien 1257 cm^{-1} , 1309 cm^{-1} und 1319 cm^{-1} lassen sich nur schwer eindeutige Zuordnungen treffen, denn für sie kommen nach (28) und (29) Schwingungen der Carboxylgruppe ($\nu_{\text{C-O}}$, $\delta_{\text{O-H}}$) und CH_2 -wagging in Frage. Die Zuordnung $\nu_{\text{C-O}} = 1257\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{O-H}} = 1319\text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{CH}_2) = 1309\text{ cm}^{-1}$ wird dem Erfahrungsmaterial am meisten gerecht.

Die Ramanbande bei 1640 cm^{-1} im Einkristall stellt wahrscheinlich die Carbonylschwingung $\nu_{\text{C=O}}$ dar; sie befindet sich im IR-Spektrum (6) bei 1685 cm^{-1} .

Für die Linie bei 850 cm^{-1} ist keine zuverlässige

Deutung möglich gewesen.

Es ist zu erwarten, daß eine weitere Verbesserung der Aufnahmetechnik, verbunden mit intensitätsproportionaler photoelektrischer Registrierung, wodurch exakte Polarisationsmessungen möglich werden, eine Verfeinerung der Zuordnung und schließlich eine tiefere Einsicht in die Molekülstruktur des mesomorphen Zustands bringen wird.

I. ZUSAMMENFASSUNG.

In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal das Ramanspektrum einer Substanz mit nematischer Phase (p-n-Butyloxybenzoesäure) im nichtorientierten und in zwei durch ein Magnetfeld senkrecht zueinander orientierten Zuständen gemessen. Ein Longitudinal-Transversal-Effekt genannter Zusammenhang zwischen dem Überwiegen der longitudinalen bzw. transversalen Komponente einer Normalschwingung und einem entsprechenden Intensitätsunterschied ihrer Ramanstreuung je nach Lage der Molekülachse zur Einfallsrichtung des Erregerlichts war bei der Zuordnung eine wichtige Hilfe. Eine Korrelationsrechnung zeigte auch einen quantitativen Zusammenhang an. Fast das ganze Ramanspektrum konnte den Normalschwingungen der p-n-Butyloxybenzoesäure zugeordnet werden.

J. LITERATURVERZEICHNIS.

- (1) F.Reinitzer: Monatsh. Chem. 9,421(1888)
- (2) O. Lehmann: Z. phys. Chem. 4,462(1889)
- (3) Landolt-Börnstein II/8 (1962)
- (4) D. Vorländer: Naturw. 16,759(1928)
- (5) W. Maier, A. Soupe: Z. phys. Chem. 6,327(1956)
- (6) W. Maier, G. Englert: " NF 19,168(1959)
- (7) W. Maier, G. Englert: Z. Elektrochem. 64,689(1960)
- (8) R. Freymann, R. Servant: Ann. phys. 20,131(1945)
- (9) C. Weygand: Z. phys. Chem. B 53,75(1942)
- (10) B. Jones: J. chem. Soc. (London) 1874(1939)
- (11) Y. Björnstahl: Z. phys. Chem. A 175,17(1935)
- (12) B. Schrader, F. Nerdel, G. Kresze: Z. phys. Chem.
NF 12,132(1957)
- (13) B. Schrader, F. Nerdel, G. Kresze: Z. analyt. Chem.
170,43(1959)
- (14) H. Moser, D. Stieler: Z. angew. Physik 12,280(1960)
- (15) J. Brandmüller, H. Moser: Einführung in die Raman-
spektroskopie, Darmstadt
1962
- (16) A. Zaki, N. Fakim: J. chem. Soc. (London) 307(1942)
- (17) C. Weygand, R. Gabler: Z. phys. Chem. B 46,270(1940)
- (18) Spektrenkatalog d. Inst. f. phys. Chemie der Uni-
versität Freiburg/Br.
- (19) K. W. F. Kohlrausch: Ramanspektren, Leipzig 1943
- (20) E. Herz, L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch:
Sitzungsb. d. Akad. d. Wissensch. Wien Abt. IIb
152,65(1943)
- (21) E. Herz, H. Wittek: wie (20), Abt. IIb 152,83(1943)
- (22) K. W. F. Kohlrausch, O. Paulsen: Monatsh. Chem.
72,268(1939)

- (23) E. Herz, K. W. F. Kohlrausch, R. Vogel: Monatsh.
Chem. 76, 200 (1946)
- (24) K. W. F. Kohlrausch: Monatsh. Chem. 76, 231 (1946)
- (25) W. Maier, G. Englert: Z. Elektrochem. 62, 1020 (1958)
- (26) A. R. Katritzky, P. Simmons: J. chem. Soc. (London)
2051 (1959)
- (27) E. W. Schmid, J. Brandmüller, G. Nonnenmacher:
Z. Elektrochem. 64, 940 (1960)
- (28) L. J. Bellamy: The Infrared Spectra of Complex
Molecules, London-New York 1958
- (29) W. West: Chemical Application of Spectroscopy,
London-New York 1956

LEBENS LAUF.

Am 29. Mai 1935 wurde ich, Konrad Wolfgang Koller, als Sohn des Technikers Konrad Koller und seiner Ehefrau Thekla, geb. Sebald, in München geboren. Hier besuchte ich zwischen 1941 und 1946 die Volksschule und dann den naturwissenschaftlichen Oberschul-Zweig des Wittelsbacher Gymnasiums. Die Reifeprüfung legte ich im Sommer 1954 ab.

Dank der Zuerkennung des Bayerischen Staatsstipendiums für besonders Begabte konnte ich im Wintersemester 1954/55 an der Universität München mit dem Studium, zunächst der Meteorologie, dann der Physik beginnen. Im Juli 1957 legte ich hier die Diplom-Vorprüfung für Studierende der Physik ab. Anschließend setzte ich mein Studium an der Universität von Paris fort. Vom Frühjahr 1959 bis zum Frühjahr 1960 fertigte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München meine Diplomarbeit und seit dem Winter 1960/61, mehrmals unterbrochen durch Werkstudenten-Tätigkeit, meine Doktorarbeit an.

